

고마리 지상부의 항산화활성 성분

이기택 · 구충환 · 은재순 · 신태용 · 임종필 · 엄동옥 · 지옥표* · 김대근#

우석대학교 약학대학, *성균관대학교 약학대학

(Received October 5, 2001; Revised October 26, 2001)

Antioxidative Components from the Aerial Parts of *Persicaria thunbergii*

Ki-Taek Lee, Chung-Hwan Ku, Jae-Soon Eun, Tae-Yong Shin, Jong-Pil Lim,
Dong-Ok Eom, Ok-Pyo Zee* and Dae-Keun Kim#

College of Pharmacy, Woosuk University, Samrye 565-701, Korea

*College of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract — The antioxidant activity of *Persicaria thunbergii* (Polygonaceae) was determined by measuring the radical scavenging effect on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical. The methanol extract of *P. thunbergii* showed strong radical scavenging activity at an IC₅₀ concentration of 12.2 µg/ml, and thus fractionated by solvent extraction. The EtOAc soluble fraction was stronger than the others, and was further purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Antioxidant isorhamnetin (1), quercetin (2), quercitrin (3) and isoquercitrin (4) were isolated from the EtOAc soluble fraction. And isorhamnetin-3-sulfate (5) was isolated from the *n*-BuOH fraction. Compounds 2, 3 and 4 were found to have strong antioxidative potency.

Keywords □ *Persicaria thunbergii*, polygonaceae, antioxidant activity

노화와 각종 성인병 질환에 활성산소가 관여하고, 산화적 스트레스에 기인한 많은 종류의 질병이 발생하고 있다는 것은 이미 잘 알려져 있다.^{1,2)} 천연물 유래의 tocopherol, ascorbate, carotenoid, glutathione 등의 저분자 항산화물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으나³⁾ 현재 개발되어 의약품과 식품 등에 사용되고 있는 합성 항산화제인 BHT, BHA, Trolox C^{4,5)} 등을 능가하지는 못하고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 이러한 합성 항산화제는 동물실험에서 발암성이 보고되어 사용이 제한되어 가고 있어⁶⁾ 효력이 우수하고 안전한 새로운 천연 항산화제의 개발이 필요한 실정이다. 저자 등은 수종의 국내 자생식

물로부터 항산화 활성물질을 연구하는 과정 중에 고마리의 MeOH 추출물이 항산화효과가 있음을 확인하였다.

고마리(*Persicaria thunbergii* H. Gross.=*Polygonum thunbergii* S. et Z.)는 마디풀과(Polygonaceae)에 속하는 덩굴성 1년초로서 한국, 일본, 만주, 이무르, 우수리에 분포하고 있으며, 민간에서 줄기와 잎을 지혈, 류마치스 등에 사용하고 있고,^{7,8)} 중국에서는 극엽료(戟葉蓼)라 하여 홍역에 사용되고 있다.⁹⁾ 고마리에 대한 성분연구는 flavonoid의 성분으로 persicarin과 quercitrin이 보고되어 있다.¹⁰⁾ 본 연구는 고마리의 MeOH 추출물을 용매분획하여 얻은 항산화활성이 강한 EtOAc 분획과 *n*-BuOH분획에서 5종의 화합물을 분리하고, 이 화학적 성상과 기기분석을 통하여 구조를 규명하고 분리된 성분들의 DPPH radical 소거효과에 기인한 항산화활성을 조사하였다.

본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 063-290-1574 (팩스) 063-290-1567
(E-mail) dkkim@core.woosuk.ac.kr

실험방법

실험재료 - 본 실험에 사용한 고마리는 1999년 10월에 전북 순창군 일대의 야산에서 채취하였으며, 정확히 감정한 후에 음건세절하여 실험에 사용하였으며, 표본은 우석대학교 약학대학 생약표본실에 보관하고 있다(WSU-99-003).

기기 및 시약 - 실험에 사용한 기기로는 용점에 Electrothermal melting point apparatus(Denmark)를 UV는 Shimadzu UV-1601 UV-Visible spectrophotometer(Japan)를 사용하였으며 IR spectrum은 Nicolet model 205 FT-IR spectrophotometer(Japan)로 측정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 은 Jeol JMN-EX 400 spectrometer(Japan)를 EI-MS는 VG70-VSEQ(UK)로 측정하였다. 추출 및 분획용 시약은 1급 용매를 사용하였으며, TLC 및 column용 시약 등은 1급 용매를 재증류하여 사용하거나, 특급시약을 사용하였다. Column chromatography용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art. 1.07734, Merck)으로 230~400 mesh를 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F₂₅₄ precoated plate(Art. 1.07752, Merck)를 사용하였으며, low pressure liquid chromatography(LPLC)용 column은 Lobar-A Lichroprep Si 60(Merck) column을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H₂SO₄(in EtOH) 시약을 사용하였으며, UV로 254, 365 nm detection을 병행하였다.

추출 및 화합물의 분리 - 신선한 고마리를 음건세절하여 건조중량 약 0.6 kg을 MeOH을 넣어 가끔 진탕하면서 10일간 상온에서 1회 냉침 추출한 후, 50°C 수욕상에서 5시간 가온 후 1회 추출하였다. 그 추출액을 수욕상에서 감압농축하여 MeOH 엑스 120 g을 얻었으며, 이 MeOH엑스에 증류수 1 l를 가하여 현탁시키고 동량의 n-hexane, chloroform, ethylacetate(EtOAc) 및 n-butanol(BuOH)의 순으로 용매 분획하여 각각 9.5, 3.0, 3.5 및 9.5 g의 분획물을 얻었다. 이들 중 항산화 활성을 나타낸 EtOAc분획과 BuOH분획을 DPPH free radical 소거법을 지표로 항산화 활성물질을 분리하였다. EtOAc분획을 MeOH를 유출용매로 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행하여 3개의 소분획(E1-E3)으로 나누었다. 이 중

E2를 EtOAc:MeOH(30:1) 혼합용매로 preparative TLC를 실시하여 화합물 1(30 mg)과 화합물 2(12 mg)를 각각 얻었다. E1을 EtOAc:MeOH(20:1)의 혼합용매로 silica gel column chromatography를 수행하여 5개(E11-E15)로 나누고, 소분획 E13을 CH₂Cl₂:MeOH:H₂O(50:10:1)의 혼합용매를 이동상으로 preparative TLC를 실시하고 Lobar-A column으로 정제하여 화합물 3(10 mg)을 얻었으며, 소분획 E15를 CHCl₃:MeOH:H₂O(40:10:1)의 혼합용매로 preparative TLC를 실시하고 Sephadex LH-20(MeOH)로 정제하여 화합물 4(7 mg)을 얻었다. n-BuOH 분획을 CH₂Cl₂:MeOH:H₂O(50:10:1)의 solvent system의 용출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 2개의 소분획(B1, B2)으로 나누고 B2 소분획을 Sephadex LH-20(MeOH)로 정제하여 화합물 5(8 mg)을 얻었다.

화합물 1 - yellow powder (MeOH); mp. 303~304°C. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm; 255, 268sh, 306sh, 327sh, 370, (+NaOMe) 242sh, 273, 331, 435, (+AlCl₃) 265, 303sh, 360sh, 431, (+AlCl₃/HCl) 245sh, 260, 275sh, 301sh, 355, 430, (+NaOAc) 259sh, 275, 319, 398, (NaOAc/H₃BO₃) 253, 306sh, 380. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.43 (1H, s, 5-OH), 7.73 (1H, d, *J*=1.9Hz, H-2'), 7.66 (1H, dd, *J*=8.0, 1.9Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J*=8.0Hz, H-5'), 6.46 (1H, d, *J*=1.8Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J*=1.8Hz, H-6), 3.82 (3H, s, OCH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, DMSO-*d*₆); (Table I)

화합물 2 - yellow powder (MeOH); mp 316~317°C. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm; 253, 270sh, 305sh, 372, (+NaOMe) 272, 331, 398, (+AlCl₃) 275, 413, (+AlCl₃/HCl) 270, 355, 401, (+NaOAc) 273, 365, (NaOAc/H₃BO₃) 263, 369. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD₃OD): 7.63 (1H, d, *J*=2.1Hz, H-2), 7.53 (1H, dd, *J*=8.4, 2.1Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J*=8.4Hz, H-5), 6.28 (1H, d, *J*=1.8Hz, H-8), 6.07 (1H, d, *J*=1.8Hz, H-6). $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, DMSO-*d*₆); (Table I)

화합물 3 - yellow powder (MeOH); mp. 181~182°C. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm; 258, 304sh, 352, (+NaOMe) 272, 331, 398, (+AlCl₃) 275, 413, (+AlCl₃/HCl) 270, 355, 401, (+NaOAc) 273, 365, (NaOAc/H₃BO₃) 263, 369. $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.25 (1H, d, *J*=1.9Hz, H-2'), 7.20 (1H, dd, *J*=8.2, 1.9Hz, H-6'), 6.83 (1H, d,

Table I - ^{13}C -NMR spectrum data of compounds 1-5

Carbon No.	1 ^a	2 ^a	3 ^b	4 ^b	5 ^b
2	146.8	146.8	158.3	157.6	158.4
3	136.0	135.7	136.1	134.7	133.6
4	176.0	175.6	179.5	178.5	178.9
5	160.8	160.6	159.1	162.1	162.8
6	98.4	98.2	99.6	99.1	100.3
7	164.1	163.8	165.9	165.6	166.3
8	93.8	93.5	94.5	93.9	94.9
9	156.4	156.2	163.1	158.2	159.4
10	103.2	103.0	105.7	104.6	105.6
1'	122.1	122.0	122.6	122.2	123.8
2'	111.8	115.2	116.3	115.1	114.2
3'	148.9	145.0	146.3	149.1	148.7
4'	147.6	147.5	149.6	145.0	151.4
5'	115.7	115.5	116.9	116.7	116.1
6'	121.9	120.1	122.8	122.1	122.6
1''			103.5	103.5	
2''			71.9	74.9	
3''			72.0	77.2	
4''			73.1	70.4	
5''			71.8	77.5	
6''			17.5	61.7	
OCH ₃	56.0				56.7

^aRecorded at 100 MHz in DMSO-*d*₆.^bRecorded at 100 MHz in CD₃OD.

$J=8.2\text{Hz}$, H-5'), 6.27 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.10 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 5.25 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-1''), 4.12 (1H, dd, $J=2.2, 1.6\text{Hz}$, H-2''), 3.64 (1H, dd, $J=3.5\text{Hz}$, H-3''), 3.30-3.34 (1H, m, H-4''), 3.24-3.25 (1H, m, H-5''), 0.84 (3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, H-6''). ^{13}C -NMR (100MHz, CD₃OD); (Table I)

화합물 4 - yellow powder (MeOH); mp. 234~235°C. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm; 257, 358, (+NaOMe) 272, 325, 411, (+AlCl₃) 270, 395, (+AlCl₃/HCl) 268, 360, 400, (+NaOAc) 273, 325, 375, (NaOAc/H₃BO₃) 262, 378. ^1H -NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.84 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J=8.2, 2.0\text{Hz}$, H-6'), 6.70 (1H, d, $J=8.2\text{Hz}$, H-5'), 6.38 (1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, H-8), 6.19 (1H, d, $J=1.9\text{Hz}$, H-6), 5.22 (1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, H-1''). ^{13}C -NMR (100MHz, CD₃OD); (Table I)

화합물 5 - yellow powder (MeOH); mp. 285~287°C. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm; 350, 319sh, 262sh, 253, (+NaOMe) 408, 330, 282, (+AlCl₃) 401, 365sh, 300, 270 (+AlCl₃/HCl) 399, 364, 299sh, 270, (+NaOAc) 379, 377, 320, 276, (NaOAc/H₃BO₃) 358, 256. ^1H -NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.93 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J=8.8, 2.0\text{Hz}$, H-6'), 6.81 (1H, d, $J=8.8\text{Hz}$, H-5'), 6.31

(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-8), 6.07(1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, H-6), 3.85 (3H, s, OCH₃). ^{13}C -NMR (100MHz, CD₃OD); (Table I)

DPPH free radical 소거법에 의한 항산화활성¹¹⁾ - 시료 3 mg을 MeOH 25 ml로 용해한 후 여러 농도로 일정하게 희석하였고, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)은 MeOH에 녹여 $1.5 \times 10^{-4}\text{M/ml}$ 농도가 되게 하였다. 각각의 시료 4 ml와 DPPH 용액 1 ml씩을 균일하게 혼합한 다음 실온에서 30분간 방치한 후 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조약물은 L-ascorbic acid와 BHA(butylated hydroxy anisole)를 사용하였다. 항산화효과는 시료를 첨가하지 않은 대조군의 흡광도를 50% 감소시키는데 필요한 검체의 농도 (IC₅₀)로 표시하였다. 각 시료에 대한 DPPH radical 소거작용을 3회 반복하여 측정하였다.

실험결과 및 고찰

화합물 1은 mp 303~304°C인 황색분말로서 Mg-HCl 반응 및 FeCl₃ 반응에 양성을 보였으며, UV spectrum의 흡수극대를 관찰한 결과 flavonoid계의 화합물로 추정하였다. ^1H -NMR spectrum에서 olefinic field의 δ 6.18, 6.46은 A-ring의 H-6, H-8이 서로

meta coupling하여 doublet로 나타났으며, δ 7.73(1H, d, $J=1.9$ Hz), 7.66(1H, dd, $J=8.0, 1.9$ Hz)과 6.91(1H, d, $J=8.0$ Hz)에서 관찰되는 aromatic proton의 signal은 B-ring의 3', 4'가 치환된 화합물임을 추정할 수 있었다. 그 외에 δ 12.43에서 A-ring의 5-OH로 추정되는 signal과 δ 3.82에서 methoxy signal이 관찰되었다. 이상의 결과로 본 화합물은 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 OH로 치환되어 있으며 그중 한 개는 methoxy기로 되어 있는 화합물로 추정하였으며, shift reagent첨가시 UV spectrum band의 bathochromic shift하는 양상과 $^{13}\text{C-NMR}$ data의 기존문헌¹²⁾과 비교로부터 화합물 1은 isorhamnetin(querctin-3'-methylether)으로 확인동정하였다.

화합물 2는 FeCl_3 용액과 Mg-HCl 반응에서 양성을 나타낸 점과, UV 흡수 spectrum으로부터 flavonol 화합물로 추정하였으며¹³⁾ shift reagent 첨가에 의한 UV 흡수 spectrum과 $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 양상으로부터 querctin임을 알 수 있었으며, 문헌의 spectral data^{14,15)} 및 표품과의 직접 co-TLC비교로부터 확정하였다.

화합물 3은 mp 181~182°C인 황색분말로서 Mg-HCl 및 FeCl_3 반응에 양성을 보였다. ^1H -과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum 양상은 당부분을 제외하고는 화합물 2와 유사하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 5.25에서 당의 anomeric proton($J=2.0$ Hz)과 rhamnose의 methyl기에 대한 특징적인 peak가 δ 0.84에서 doublet (3H, $J=6.0$ Hz, H-6")으로 관찰되었다. Shift reagent를 가한 후 UV 흡수대의 변화양상에서 bathochromic shift의 변화 관찰 결과 flavonoid골격의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 추정할 수 있었다. 이상의 결과 화합물 3은 querctin-3-O-rhamnose로 추정하였고, 문헌^{16,17)}의

data와 비교한 결과 querctin(querctin-3-O- α -L-rhamnose)으로 확인동정하였다.

화합물 4는 mp 234~235°C인 황색분말로서 Mg-HCl 및 FeCl_3 반응에 양성을 보였다. ^1H -과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum 양상은 당에 의한 peak를 제외하고는 화합물 3과 유사하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 δ 5.22에서 당의 anomeric proton(d, $J=7.2$ Hz)과 $^{13}\text{C-NMR}$ data에서 δ 103.5, 77.5, 77.2, 74.9, 70.4 및 61.7에서 당에 의한 peak가 관찰되었고, shift reagent를 가한 후 UV 흡수대의 변화양상에서 bathochromic shift의 변화 관찰 결과 flavonoid의 C-5, C-7, C-3' 및 C-4'에 free상태의 OH가 존재하는 화합물임을 추정할 수 있었으며, 이상의 data를 통해서 화합물 4는 querctin-3-O- β -D-glucose로 추정하였고, 기존문헌¹⁸⁾과 비교하여 화합물 4는 isoquerctin(querctin-3-O- β -D-glucose)으로 확인동정하였다.

화합물 5는 mp 285~287°C인 황색분말로서 Mg-HCl 및 FeCl_3 반응에 양성을 나타냈으며, UV(MeOH) spectrum은 flavonoid 화합물임을 알 수 있었다. Shift reagent를 가한 후 UV 흡수대의 변화양상에서 NaOMe 첨가시 50 nm정도의 bathochromic shift가 관찰된 것과 328 nm에서의 새로운 peak는 4'와 7번 탄소의 free상태의 OH가 존재함을 알 수 있으며, AlCl_3 첨가시의 50 nm정도 bathochromic shift는 5번 탄소의 free상태의 OH가 존재함을 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 olefinic field의 δ 6.07, 6.31은 A-ring의 H-6, H-8이 서로 *meta* coupling하여 doublet로 나타났으며, δ 7.93(1H, d, $J=2.0$ Hz), 7.53(1H, dd, $J=8.8, 2.0$ Hz)과 6.81(1H, d, $J=8.8$ Hz)에서 관찰되는 aromatic proton의 signal은 B-ring의 3', 4'가 치환된 화합물임을 추정할 수 있었다. 그 외에 δ 3.85에서 methoxy signal이 관찰되었다. 이상의 결과

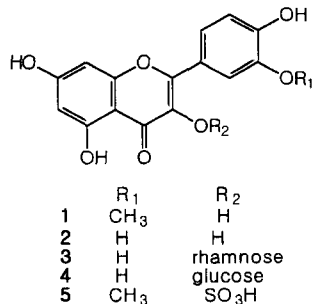


Fig. 1 - Structures of compound 1-5.

Table II - Radical scavenging effects on DPPH radical of the methanol extract, and its subsequent fractions from the aerial parts of *P. thunbergii*

Samples	IC ₅₀ ($\mu\text{g/ml}$) ^{a)}
MeOH extract	12.2
<i>n</i> -hexane fraction	>80
CHCl_3 fraction	>40
EtOAc fraction	5.1
<i>n</i> -BuOH fraction	20.0
H ₂ O fraction	>40

^{a)}50% scavenging concentration

Table III – Radical scavenging effects on DPPH radical of the isolated compounds from the aerial parts of *P. thunbergii*

Samples	IC ₅₀ (μg/ml) ^{a)}
Compound 1	23.7
Compound 2	4.8
Compound 3	15.5
Compound 4	14.8
Compound 5	24.6
L-ascorbic acid	6.5
BHA	12.2

^{a)}50% scavenging concentration

로 본 화합물은 C-5, C-7 및 C-4'에 free상태의 OH로 치환되어 있으며, 3과 3' 탄소 중 1개는 free 상태의 OH이며 나머지는 methoxy로 되어 있는 화합물로 추정되었다. 또한 화합물 5는 화합물 1과 1H-과 ¹³C-NMR spectrum이 유사한 양상으로 나타났으나 ¹³C-NMR spectrum에서 C-2와 C-4의 signal이 저자장으로 shift되고 C-3이 δ133.6까지 고자장으로 shift되어 나타나는 것으로 보아 C-3의 OH에 sulfate가 치환됨¹⁹⁾을 추정할 수 있었다. 이상의 결과를 기존문헌치^{20,21)}와 비교하여 화합물 5를 isorhamnetin-3-sulfate (persicarin)로 동정하였다.

이상과 같이 고마리 지상부의 MeOH추출물 중 항산화 활성분획에서 5종의 화합물을 분리동정하였으며, 이 중 화합물 1, 2, 4는 본 식물에서 처음 보고되는 성분이다. 이들 화합물의 항산화활성은 Table III에 나타난 바와 같이 quercetin이 IC₅₀ 4.8 μg/ml로 가장 강하게 나타났으며, quercitrin(IC₅₀: 15.5 μg/ml)과 isoquercitrin(IC₅₀: 14.8 μg/ml)이 BHA와 유사한 활성을 나타냈고, isorhamnetin과 isorhamnetin-3-sulfate는 미약하게 나타났다. 이상의 결과를 살펴보면 고마리 지상부의 MeOH 추출물 중의 항산화활성은 주로 EtOAc분획물에 존재하는 화합물에 기인한 것으로 생각되며, 특히 천연성분 중 높은 항산화활성을 나타내는 것으로 알려진 quercetin과 이들의 유도체에 의한 것으로 사료된다.

결 론

고마리(*Persicaria thunbergii*)의 지상부를 대상으로 DPPH free radical 소거법을 이용하여 5종의 항산화 활성물질을 분리하였다. 분리된 활성물질은 물리화학적 성상과 UV, NMR 등의 분석에 의하여 isorhamnetin,

quercetin, quercitrin, isoquercitrin 및 isorhamnetin-3-sulfate로 확인동정되었다. 이들 화합물의 DPPH free radical 소거법에 의한 항산화활성은 quercetin(IC₅₀: 4.8 μg/ml)이 가장 강하였고, quercitrin(IC₅₀: 15.5 μg/ml)과 isoquercitrin(IC₅₀: 14.8 μg/ml)이 BHA와 유사하게 나타났으며, isorhamnetin(IC₅₀: 23.7 μg/ml)과 isorhamnetin-3-sulfate(IC₅₀: 24.6 μg/ml)는 약하게 나타났다.

감사의 말씀

이 논문은 우석대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- 1) Yagi, K. : Lipid peroxides and human disease. *Chem. Phys. Lipids* **45**, 337 (1987).
- 2) Huang, H. T., Ho, C. T. and Lee, C. Y. : Phenolic compounds in food and their effects on health II. American Chemical Society, Washington, p. 54 (1994).
- 3) Hammerschmidt, P. A. and Pratt, D. E. : Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.* **43**, 556 (1977).
- 4) Hatano, T. : Constituents of natural medicines with scavenging effects on active oxygen species-tannins and related polyphenols. *Nat. Med.* **49**, 357 (1995).
- 5) Kitahara, K., Matsumoto, Y., Ueda, H. and Ueoka, R. : A remarkable antioxidation effect of natural phenol derivatives on the autoxidation of γ-irradiated methyl linoleate. *Chem. Pharm. Bull.* **40**, 2208 (1992).
- 6) Branen, A. L. : Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxy-toluene. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **52**, 59 (1975).
- 7) 이창복 : 대한식물도감, 향문사, 서울, p.306 (1986).
- 8) 이우철 : 원색한국기준식물도감, 아카데미서적, 서울, p.79 (1996).
- 9) 薊培根 중국본초도감, 여강출판사, 서울, p.294 (1994).
- 10) 중약대사전, 상해과학기술출판사 소학관 편, 제2권, p.1361 (1985).
- 11) Choi, J. S., Lee, J. H., Park, H. J., Kim, H. G., Young, H. S. and Mun, S. I. : Screening for antioxidant activity of plants and marine algae and its active

- principles from *Prunus davidiana*. *Kor. J. Pharmacogn.* **24**, 299 (1993).
- 12) Agrawal, P. K. : Carbon-13 NMR of flavonoids, Elsevier, New York, p.154 (1989).
- 13) Marby, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. : The systematic identification of flavonoids. Springer-Verlag, New York, p.33 (1970).
- 14) Hwang, Y. J., Lee, S. H., Ryu, S. Y., Ahn, J. W., Kim, E. J., Ro, J. S. and Lee, K. S. : Chemical study on the phenolic compounds from *Gleditsia japonica*. *Kor. J. Pharmacogn.* **25**, 11 (1994).
- 15) Ternai, B. and Markham, K. R. : Carbon-13 NMR studies of flavonoids I. Flavones and flavonols. *Tetrahedron* **32**, 565 (1976).
- 16) Harborne, J. B. : The flavonoids. Chapman and Hall, London, p.454 (1994).
- 17) Agrawal, P. K. : Carbon-13 NMR spectrum of flavonoids, Elsevier, New York, p.336 (1989).
- 18) Kim, S. Y., Gao, J. J., Lee, W. C., Ryu, K. S., Lee, K. R. and Kim, Y. C. : Antioxidative flavonoids from the leaves of *Morus alba*. *Arch. Pharm. Res.* **22**, 81 (1999).
- 19) Agrawal, P. K. : Carbon-13 NMR spectrum of flavonoids, Elsevier, New York, p.169 (1989).
- 20) Park, J. C., Young, H. S., Yu, Y. B. and Lee, J. H. : Isorhamnetin sulphate from the leaves and stems of *Oenanthe javanica* in Korea. *Planta Med.* **61**, 377 (1995).
- 21) Mansour, R. M. A. and Saleh, N. A. M. : Flavonoids of three local senecio species. *Phytochemistry* **20**, 1180 (1981).